

Re PCT/PTO 15 JUN 2005

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-220857

(43)Date of publication of application : 26.08.1997

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

(21)Application number : 08-075163

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 05.03.1996

(72)Inventor : MORI YASUTOMO
KAJIKAWA TAKESHI

(30)Priority

Priority number : 07347907 Priority date : 15.12.1995 Priority country : JP

(54) HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-sensitive recording material excellent in plasticizer resistance, rear surface plasticizer resistance, coloring characteristics and head matching properties.

SOLUTION: In a heat-sensitive recording material, in which a protective layer mainly made of resin and pigment is provided on a heat sensitive recording layer or a back coating layer mainly made of the resin and pigment is provided on the rear surface of a support, as the resin, a core-shell type emulsion obtained by polymerizing acrylic amide and/or methacrylic amide containing vinyl monomer under the presence of the seed emulsion of an acrylonitrile-containing vinyl (co)polymer is employed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.05.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3623041

[Date of registration] 03.12.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-12839

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 23.06.2004

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-220857

(43) 公開日 平成9年(1997)8月26日

(51) Int. Cl. ⁶
B41M 5/26

識別記号

F I

B41M 5/18

101 E

E

B

101 C

審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全9頁)

(21) 出願番号 特願平8-75163

(22) 出願日 平成8年(1996)3月5日

(31) 優先権主張番号 特願平7-347907

(32) 優先日 平7(1995)12月15日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 森 泰智

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 梶河 毅

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

(57) 【要約】

【課題】 耐可塑剤性、裏面耐可塑剤性、発色特性及び
ヘッドマッチング性にすぐれた感熱記録材料を提供する
こと。

【解決手段】 感熱記録層上に樹脂と顔料を主成分とす
る保護層を設けるか、又は支持体裏面に樹脂と顔料を主
成分とするバックコート層を設けてなる感熱記録材料に
おいて、上記樹脂として、アクリロニトリルを含むビニ
ル(共)重合体のシードエマルジョン存在下で、アクリ
ルアミド及び/又はメタクリルアミドを含むビニルモノ
マーを重合して得られるコアシェル型エマルジョンを用
いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に熱により呈色する感熱記録層を設け、更に該感熱記録層上に樹脂と顔料を主成分とする保護層を設けてなる感熱記録材料において、該樹脂として、アクリロニトリルを含むビニル重合体又は共重合体のシードエマルジョンの存在下で、アクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを含むビニルモノマーを重合して得られるコアシェル型エマルジョンを用いたことを特徴とする感熱記録材料。

【請求項2】 前記コアシェル型エマルジョンにおいて、コア部Tgが15℃以上であることを特徴とする請求項1に記載の感熱記録材料。

【請求項3】 前記コアシェル型エマルジョンにおいて、シェル部Tgが150℃以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の感熱記録材料。

【請求項4】 前記コアシェル型エマルジョンにおいて、シードエマルジョンを共重合させる際に水溶性樹脂を保護コロイド剤として用いたことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の感熱記録材料。

【請求項5】 前記保護コロイド剤がポリビニルアルコールであることを特徴とする請求項4に記載の感熱記録材料。

【請求項6】 支持体上に熱により呈色する感熱記録層を設け、更に該支持体の裏面に樹脂と顔料を主成分とするバックコート層を設けてなる感熱記録材料において、該樹脂として、アクリロニトリルを含むビニル重合体又は共重合体のシードエマルジョンの存在下で、アクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを含むビニルモノマーを重合して得られるコアシェル型エマルジョンを用いたことを特徴とする感熱記録材料。

【請求項7】 前記コアシェル型エマルジョンにおいて、コア部Tgが15℃以上であることを特徴とする請求項6に記載の感熱記録材料。

【請求項8】 前記コアシェル型エマルジョンにおいて、シェル部Tgが150℃以上であることを特徴とする請求項6又は7に記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は感熱記録材料に関し、更に詳しくは熱により呈色する感熱記録層を支持体上に設けた感熱記録材料の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、紙、フィルム等の支持体上に、熱発色性組成物を主成分とした感熱発色層を設けた感熱記録材料は、熱ヘッド・熱ペン・レーザー光・ストロボランプ等で加熱することで発色画像が得られる。この種の記録材料は、他の記録材料に比べ、記録時に、煩雑な操作、装置が不要であり、短時間で記録でき、騒音の発生及び環境汚染が少ないこと、コストが安いことなどの利点の為、図書、文書などの複写に用いられる他、ファ

クシミリ、電子計算機、レコーダー、ラベル、券売機等多方面な記録材料として用いられている。このような感熱記録材料に用いられる熱発色性組成物は、一般に発色剤とこの発色剤を熱時発色せしめる顕色剤とからなり、発色剤としては例えばラクトン、ラクタム又はスピロピラン環を有する無色又は淡色のロイコ染料が、また顕色剤としては従来から有機酸、フェノール性物質が用いられている。この発色剤と顕色剤とを組合せた記録材料は、殊に得られる画像の色調が鮮明であり、かつ地肌の白色度が高く、しかも画像の耐候性が優れているという利点を有し、広く利用されている。

【0003】 しかしながら、この種の感熱記録材料は水やDOA、DOP等の可塑剤に接触すると画像が消失したり、油、エタノール、酢酸エチル等の溶剤により白色部が発色したり、画像信頼性に劣るという欠点が存在する。これらの改善として、感熱記録層上に保護層を設けることが提案されている（特開昭54-128347号公報、特開昭54-3594号公報）。このような保護層には、耐油性、耐可塑性性を高める為に水溶性樹脂、例えばポリビニルアルコールとその変性タイプ、でん粉とその変性タイプ等が有効であるという提案もなされており（特開昭56-126193号公報、特開昭56-13993号公報）、水溶性樹脂が主に用いられている。しかし、このような水溶性樹脂を用いた保護層には耐水性が欠ける場合が多く、架橋剤を併用することで保護層を硬化させる方法（特開昭57-188392号公報）がよく用いられている。架橋剤としては多くのものが提案されているが、それぞれ不十分な問題が残されている。例えば、グリジル系架橋剤（特開昭57-188392号公報）を用いることで耐油性、耐マッチング性（熱ヘッドのカス付着）に優れたものが提案されているが、反応性が良くなく耐水性としては充分といえない。

【0004】 アミノ化合物にグリオキシル系架橋剤を使用した保護層（特開昭64-61287号）は耐水性、耐薬品性にすぐれるが、ホルマリンを発生するので食品用ラベルの使用には不適である。更にアミノ基を含む架橋剤に関しては、保護層の異変を引き起し、アジリジン系架橋剤は水溶液中で不安定であり、グリシジルアミン系架橋剤に関してはホルマリン発生等の問題が残されている。エポキシ系架橋剤の使用（特開昭49-36343号公報、特開昭60-68990号公報）が提案されているが、芳香環を有する物は耐可塑性性に劣り、グリコールタイプのものは耐熱性、地肌発色等の問題点を残している。また、これら方法は感度を低下させたり、サーマルヘッドとのマッチング性が不良（カス付着、印字かすれ等）であるというような欠点を有している。

【0005】 また最近では、水溶性樹脂の耐水性の改善の為にコアシェル型エマルジョンによる試みも報告されている（特開平5-318926号公報、特開平7-164742号公報）。しかしながら、いずれも耐可塑剤

10

20

30

40

50

性、耐油性、耐水性（耐水化）等の保存特性で不十分であり、更にサーマルヘッドとのマッチング性が不良（カス付着、印字カスレ等）であるというような欠点を有している。一方、保護層に望まれている保存特性については、感熱記録層を有している面と逆の面（裏面）についても要求されているが、保護層同様に不十分である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の問題点を克服し、耐可塑性、耐熱性、及び耐水性に優れ、発色濃度が高く、また記録部の消色や非印字部の発色防止にも優れ、さらにサーマルヘッドとの、マッチング性、ステッキング等にも優れた感熱記録材料を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、第一に、支持体上に熱により呈色する感熱記録層を設け、更に該感熱記録層上に樹脂と顔料を主成分とする保護層を設けてなる感熱記録材料において、該樹脂として、アクリロニトリルを含むビニル重合体又は共重合体のシードエマルジョンの存在下で、アクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを含むビニルモノマーを重合して得られるコアシェル型エマルジョンを用いたことを特徴とする感熱記録材料が提供される。第二に、前記コアシェル型エマルジョンにおいて、コア部Tgが15℃以上であることを特徴とする上記第一に記載した感熱記録材料が提供される。第三に、前記コアシェル型エマルジョンにおいて、シェル部Tgが150℃以上であることを特徴とする上記第一又は第二に記載した感熱記録材料が提供される。第四に、前記コアシェル型エマルジョンにおいて、シードエマルジョンを共重合させる際に水溶性樹脂を保護コロイド剤として用いたことを特徴とする上記第一〜第三のいずれかに記載した感熱記録材料が提供される。第五に、前記保護コロイド剤がポリビニルアルコールであることを特徴とする上記第四に記載した感熱記録材料が提供される。第六に、支持体上に熱により呈色する感熱記録層を設け、更に該支持体の裏面に樹脂と顔料を主成分とするバックコート層を設けてなる感熱記録材料において、該樹脂として、アクリロニトリルを含むビニル重合体又は共重合体のシードエマルジョンの存在下で、アクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを含むビニルモノマーを重合して得られるコアシェル型エマルジョンを用いたことを特徴とする感熱記録材料が提供される。第七に、前記コアシェル型エマルジョンにおいて、コア部Tgが15℃以上であることを特徴とする上記第六に記載した感熱記録材料が提供される。第八に、前記コアシェル型エマルジョンにおいて、シェル部Tgが150℃以上であることを特徴とする上記第六又は第七に記載した感熱記録材料が提供される。

【0008】すなわち、本発明の感熱記録材料は、保護層又はバックコート層の樹脂成分として、アクリロニ

リル（共）重合体のシードエマルジョンの存在下でアクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを含むビニルモノマーを重合して得られるコアシェル型エマルジョンを用いたことから、耐可塑性、裏面耐可塑性、発色性及びヘッドマッチング性にすぐれたもの。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳細に説明する。前述したように、本発明においては樹脂と顔料を主成分とする保護層又はバックコート層の樹脂成分として、アクリロニトリルを含むビニル（共）重合体のシードエマルジョンの存在下で、アクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを含むビニルモノマーを重合して得られるコアシェル型エマルジョンが用いられる。

【0010】上記コアシェル型エマルジョンにおいて、コア成分であるアクリロニトリルを含む共重合体は、アクリロニトリルと種々のビニルモノマーとの共重合体からなり、ビニルモノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。また、シェル成分はアクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを含むビニルモノマーからの重合体により形成されるが、もちろんアクリルアミド、メタクリルアミド以外のビニルモノマー含んでいてもよい。この場合のビニルモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。

【0011】また、このコアシェル型エマルジョンにおいて、コア部ポリマー成分としてはTgが15℃以上のものが好ましい。該コア成分を使用すると、耐可塑性や発色性が更に向上する。また、シェル部ポリマー成分としてはTgが150℃以上のものが好ましい。該シェル部成分を使用すると、耐可塑性やマッチング性が更に向上する。なお、バックコート層として、コア部ポリマー成分としてTgが15℃以上のものを、及びシェル部ポリマー成分としてTg150℃以上のものを使用した場合にも、裏面耐可塑性が更に向上し、好ましい。

【0012】本発明の保護層及びバックコート層に用いる樹脂は前記したものであるが、もちろんこれらと従来から保護層及びバックコート層に用いられている樹脂を併用することも可能である。特に、前記シードエマルジョンを共重合させる際に、水溶性樹脂を保護コロイド剤として用いることが好ましい。このような樹脂としては、一般に公知である天然樹脂（例えば、アルギン酸ソーダ、澱粉、カゼイン、セルロース）や合成樹脂が任意に使用できるが、中でもポリビニルアルコール、ポリカルボン酸化合物、ポリアクリルアミド及びこれらの変性物又は誘導体が好ましい。変性物又は誘導体とは、ポリビニルアルコール、ポリカルボン酸化合物、ポリアクリルアミドを含有し、その他の成分を共重合やグラフト重合させるか、若しくは官能基にペンダントとして結合させた化合物を意味する。更に、ポリビニルアルコール（PVA）の中でも、カルボキシ変性PVA、エポキシ変性PVA、シラノール変性PVA、アセトアセチ

ル基変性PVA、アクリルアミド変性PVA、ブチラール化PVA-マレイン酸共重合体、N-メチロールウレタン化PVA、アミノ基変性PVA及び、完全ケン化PVAが良好な結果を示す。完全ケン化PVAはケン化度80%以上の物が好ましい。特に良好なものは、エポキシ基変性PVAである。また、ポリカルボン酸化合物の中では、スチレン-アクリル酸共重合体、アクリル酸エステル-アクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル-アクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体及びこの誘導体、スチレン-アクリル酸-アクリルアミド共重合体が好ましい。特に好ましいものは、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体及びこの誘導体かスチレン-アクリルアミド共重合体である。更に、ポリエチレンイミン、水性ポリエステル、水性ポリウレタン、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル酸エステル系(共)重合体、エポキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル及びこれらの誘導体等の水性エマルジョン樹脂等が挙げられる。

【0013】本発明の感熱記録材料において、樹脂に更に架橋剤を組み合わせた保護層及びバックコート層を設けることにより、耐水性、耐可塑性、耐熱性が優れたものとなる。このような架橋剤としては、アジリジン系化合物、グリシジル系化合物、エピクロヒドリン系化合物、グリオキザール、メチロール基含有化合物、ホウ酸等を挙げることができる。

【0014】また、本発明の保護層及びバックコート層に用いる顔料としては、例えば、二酸化ケイ素、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸亜鉛、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、リトボン、タルク、ロウ石、カオリン、水酸化アルミニウム、焼成カオリンなどの無機顔料、尿素ホルマリン樹脂、ポリエチレン粉末等の有機顔料などが挙げられる。

【0015】本発明の保護層においては、前記の樹脂、顔料の他に、必要に応じ、この種の感熱記録材料に慣用される補助添加成分、例えば、フィラー、界面活性剤、紫外線吸収剤、熱可融性物質(又は滑剤)、圧力発色防止剤等を併用することができる。この場合、熱可融性物質としては、例えば、高級脂肪酸又はそのエステル、アミド若しくは金属塩(ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム等)の他、各種ワックス類(ポリエチレンワックス、カルナバロウワックス、パラフィンワックス、マイクロフリスタリンワックス)、芳香族カルボン酸とアミンとの縮合物、脂肪酸アミド、安息香酸フェニルエステル、高級直鎖グリコール、3,4-エポキシ-ヘキサヒドロフタル酸ジアルキル、高級ケトン、p-ベンジルピフェニルその他の熱可融性有機化合物等の50~200℃の程度の融点を持つものが挙げられる。

【0016】本発明において用いる熱により呈色させる方式としては、ロイコ染料と顔色剤との発色反応を利用するもの、ジアゾ化合物とカップラーの反応を利用するもの、イソシアナートとアミンの反応を利用するものなどがある。本発明の特徴は感熱記録材料の保護層にあるので、特に発色方式を限定するものではない。以下、感熱記録方式として、一般的なロイコ染料を用いた方式のものについて説明を進める。

【0017】本発明において、感熱記録層で用いられるロイコ染料は単独又は2種以上混合して適用されるが、このようなロイコ染料としては、この種の感熱材料に適用されているものが任意に適用され、例えば、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系、インドリノフタリド系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。このようなロイコ染料の具体例としては、例えば、以下に示すようなものが挙げられる。

【0018】3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-フタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロロフタリド、3,3-ビス(p-ジブチルアミノフェニル)フタリド、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジメチルアミノ-5,7-ジメチルフルオラン、3-N-メチル-N-イソブチル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-イソアミル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7,8-ベンズフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2-{N-(3'-トリフルオルメチルフェニル)アミノ}-6-ジエチルアミノフルオラン、2-{3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9-(o-クロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム}、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリクロロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、3-N-メチル-N-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2',4'-ジメチルアニリノ)フルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)フルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、6'-クロロ-8'-メトキシ-ベンゾインドリノーススピロピラン、6'-プロモ-3'-メトキシ-ベンゾインドリノーススピロピラン、3-

(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロロフェニル)フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェニル)フタリド、3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-メチルフェニル)フタリド、3-モルホリノ-7-(N-プロピル-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-7-トリフルオロメチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(N-ベンジル-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-7-(ジ-p-クロロフェニル)メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(α -フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-(α -フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-メトキシカルボニルフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-(α -フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ピペリジノフルオラン、2-クロル-3-(N-メチルトルイジノ)-7-(p-n-ブチルアニリノ)フルオラン、3-(N-メチル-N-イソプロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレンスビロ(9,3')-6'-ジメチルアミノフタリド、3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)-5,6-ベンゾ-7- α -ナフチルアミノ-4'-プロモフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-(2-エトキシプロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジノ-4',5'-ベンゾフルオラン、3-N-エチル-N-イソブチル-6-メチル-7-アニリノフルオラン等。

【0019】また、本発明の感熱記録層で用いる顔色剤としては、前記ロイコ染料を接触時発色させる電子受容性の種々の化合物、例えばフェノール性化合物、チオフェノール性化合物、チオ尿素誘導体、有機酸及びその金属塩等が好ましく適用され、その具体例としては以下に示すようなものが挙げられる。

【0020】4,4'-イソプロピリデンビスフェノール、4,4'-イソプロピリデンビス(o-メチルフェノール)、4,4'-セカンダリーブチリデンビスフェノール、4,4'-イソプロピリデンビス(2-ターシャリーブチルフェノール)、4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4,4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-ターシャリーブチル-2-メチルフェノール)、1,1,3

トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ターシャリーブチルフェニル)ブタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、4,4'-チオビス(6-ターシャリーブチル-2-メチルフェノール)、4,4'-ジフェノールスルホン、4-イソプロポキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-ベンジルオキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジフェノールスルホキシド、p-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、プロトカテキユ酸ベンジル、没食子酸ステアリル、没食子酸ラウリル、没食子酸オクチル、1,7-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3,5-ジオキサヘプタン、1,5-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3-オキサペンタン、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-プロパン、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-2-ヒドロキシプロパン、N,N'-ジフェニルチオ尿素、N,N'-ジ(m-クロロフェニル)チオ尿素、サリチルアニリド、5-クロロ-サリチルアニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、ヒドロキシナフトエ酸の亜鉛、アルミニウム、カルシウム等の金属塩、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチルエステル、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジルエステル、1,3-ビス(4-ヒドロキシミル)ベンゼン、1,4-ビス(4-ヒドロキシミル)ベンゼン、2,4'-ジフェノールスルホン、3,3'-ジアリル-4,4'-ジフェノールスルホン、 α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)- α -メチルトルエン、チオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体、テトラプロモビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールS等。

【0021】本発明の感熱記録材料を製造するために、ロイコ染料及び顔色剤を支持体上に結合支持させる場合、慣用の種々の結合剤を適宜用いることができ、その具体例としては、例えば、以下のものが挙げられる。

【0022】ポリビニルアルコール、澱粉及びその誘導体、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸三元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、エチレン-無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子の他、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、エチレン/酢酸ビニル共重合体等のエマルジョンやスチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル系共重合体等のラテックス

等。

【0023】また、本発明の感熱記録層においては、前記ロイコ染料及び顕色剤と共に、必要に応じ、この種の感熱記録材料に慣用される補助添加成分、例えば、フィラー、界面活性剤、熱可融性物質(又は滑剤)、圧力発色防止剤等を併用することができる。この場合、フィラー及び熱可融性物質の具体例としては、前記保護層との関連で例示されたものと同様のものが挙げられる。

【0024】本発明においては、支持体と感熱記録層の間にアンダーコート層を設けることも可能である。この場合、アンダーコート層を構成する主成分としては、前記保護層において用いた樹脂と架橋剤が好ましく使用される。このような構成にすると、支持体裏面から浸出する水や薬品に対する耐水性や耐薬品性が優れたものとなる。

【0025】また、本発明においては、支持体の裏面にバックコート層を設けることができるが、この場合の主成分としても前記保護層において用いた樹脂と顔料を用いることが望ましい。かかる構成によれば、支持体裏面からの水や薬品の浸出を効果的に抑制することができ

る。更に、本発明においては、保護層を2層以上構成することも可能である。

【0026】本発明の感熱記録材料は、種々の分野において利用されるが、殊に、前記した優れた発色画像及び地肌部の安定性を利用し、感熱記録型ラベルシートや、感熱記録型磁気券紙として有利に利用することができる。感熱記録型ラベルシートの場合、支持体の一方の面に、前記したロイコ染料及び顕色剤を含有する感熱記録層と前記保護層を設け、支持体の他方の面に、接着剤層を介して剥離台紙を設ければよく、磁気券紙の場合は、この剥離台紙に代えて、強磁性体と結合剤とを主成分とする磁気記録層を設ければよい。

【0027】

【実施例】本発明を次に実施例により更に詳細に説明する。なお、以下の部及び%はいずれも重量基準である。

【0028】実施例1～28、比較例1及び2

〔感熱記録層の形成〕下記組成からなる混合物をそれぞれサンドグライNDERで2～4時間粉碎分散して、〔A液〕及び〔B液〕を調製した。

〔A液〕

3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6- メチル-7-アニリノフルオラン	10部
ポリビニルアルコールの10%水溶液	10部
水	80部

〔B液〕

4-ヒドロキシフェニル-4'-イソプロポキシフェニルスルホン	10部
炭酸カルシウム	10部
1,1,3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシル) フェニル)ブタン	5部
ポリビニルアルコールの10%水溶液	20部
水	

更に、〔A液〕、〔B液〕ともにサンドミルにて24時間分散し各分散液を得て、重量比が〔A液〕：〔B液〕＝1：3となるよう混合攪拌して感熱記録層塗布液を調製し、市販上質紙坪量50g/m²に、乾燥重量が5g

/m²になるように塗布乾燥して感熱記録層塗布済紙を得た。

【0029】

〔保護層又はバックコート層塗布液〕

カオリン分散液	20部
樹脂(表1記載のもの)	40部
水	50部

前記感熱記録層塗布済上質紙上の記録層上、又は上質紙裏面上に乾燥重量が3g/m²になるように塗布乾燥して所定の層を形成し、実施例1～28、比較例1及び2

の感熱記録材料を作成した(表2に記載)。

【0030】

〔表1〕

樹脂 No.	コア部 T g (℃)	シェル部 T g (℃)	保護コロイド剤
1	10	50	アニオン系界面活性剤
2	10	50	メチルセルロース
3	10	50	カルボキシ変性 PVA
4	10	50	アニオン系界面活性剤
5	20	50	メチルセルロース
6	20	50	カルボキシ変性 PVA
7	30	50	アニオン系界面活性剤
8	30	50	メチルセルロース
9	30	50	カルボキシ変性 PVA
10	10	100	アニオン系界面活性剤
11	10	100	メチルセルロース
12	10	100	カルボキシ変性 PVA
13	10	150	アニオン系界面活性剤
14	10	150	メチルセルロース
15	10	150	カルボキシ変性 PVA
16	10	200	アニオン系界面活性剤
17	10	200	メチルセルロース
18	10	200	カルボキシ変性 PVA
19	20	200	アニオン系界面活性剤
20	20	200	メチルセルロース
21	20	200	カルボキシ変性 PVA

【 0 0 3 1 】

【 表 2 - (1) 】

	使用樹脂No.	形成層
実施例 1	1	保護層
" 2	2	"
" 3	3	"
" 4	4	"
" 5	5	"
" 6	6	"
" 7	7	"
" 8	8	"
" 9	9	"
" 10	10	"
" 11	11	"
" 12	12	"
" 13	13	"
" 14	14	"
" 15	15	"
" 16	16	"
" 17	17	"
" 18	18	"
" 19	19	"
" 20	20	"
" 21	21	"

いない。

【0033】（評価）以上のようにして得られた感熱記録材料について、耐可塑性、裏面耐可塑性、発色性及びマッチング性を評価した。その結果を表3に示す。なお、評価は次の方法によった。

〈耐可塑性〉熱ブロックを用い、マクベス濃度計における濃度1.30に発色させたところに、DOAを塗り、30℃、16時間後、マクベス濃度計で濃度を測定した。

10 〈裏面耐可塑性〉熱ブロックを用い、マクベス濃度計における濃度1.30に発色させたところに裏面からDOAを塗り、40℃、24時間後、マクベス濃度計で濃度を測定した。

〈発色性〉松下電子（株）製印字装置にて、0.6W、1.2msecにて印字し、マクベス濃度計にて濃度を測定した。

〈マッチング性〉松下電子（株）製印字装置にて0.6W、1.0msecにて印字を10cm行なった後の印字サンプル及びサーマルヘッド上のカス付着を観察し

20 た。

【0032】

【表2-(2)】

	使用樹脂No.	形成層
実施例 22	3	バックコート層
" 23	6	"
" 24	9	"
" 25	12	"
" 26	15	"
" 27	18	"
" 28	21	"
比較例 1	PVA	保護層
" 2	PVA	バックコート層

註）保護層形成品についてはバックコート層を形成せず、バックコート層形成品については保護層を形成して

- ◎ カス付着なし 印字良好
- カス付着若干あり 印字良好
- △ カス付着あり 印字良好
- × カス付着あり 印字に問題あり（ステッキング発生）

【0034】

【表3-(1)】

	耐可塑剤性	裏面耐可塑剤性	発色性	マッチング性
実施例 1	0. 9 2	—	1. 2 5	△
〃 2	0. 9 3	—	1. 3 0	△
〃 3	0. 9 5	—	1. 3 5	△
〃 4	1. 0 1	—	1. 2 4	△
〃 5	1. 0 3	—	1. 3 1	△
〃 6	1. 0 4	—	1. 3 4	△
〃 7	1. 1 0	—	1. 2 6	△
〃 8	1. 1 1	—	1. 2 8	△
〃 9	1. 1 2	—	1. 3 4	△
〃 10	1. 0 0	—	1. 2 3	○
〃 11	1. 0 0	—	1. 2 9	○
〃 12	1. 0 2	—	1. 3 4	○
〃 13	1. 1 3	—	1. 2 6	○
〃 14	1. 1 2	—	1. 2 9	○
〃 15	1. 1 5	—	1. 3 4	○
〃 16	1. 2 2	—	1. 3 0	◎
〃 17	1. 2 1	—	1. 3 4	◎
〃 18	1. 2 4	—	1. 3 4	◎
〃 19	1. 2 9	—	1. 3 0	◎
〃 20	1. 2 9	—	1. 3 4	◎
〃 21	1. 3 0	—	1. 3 6	◎

【0035】

【表3-(2)】

	耐可塑剤性	裏面耐可塑剤性	発色性	マッチング性
実施例 22	—	0. 9 5	—	—
〃 23	—	1. 0 0	—	—
〃 24	—	1. 0 9	—	—
〃 25	—	0. 9 9	—	—
〃 26	—	1. 1 1	—	—
〃 27	—	1. 2 3	—	—
〃 28	—	1. 3 0	—	—
比較例 1	0. 8 9	—	1. 2 2	×
〃 2	—	0. 9 2	—	—

【0036】表3から、本発明の感熱記録材料は、耐可塑剤性、発色性及びヘッドマッチング性にすぐれたものであることがわかる。

【0037】

【発明の効果】請求項1～5の感熱記録材料は、前記構

成としたことから、耐可塑剤性、発色性及びヘッドマッチング性に優れたものとなる。

【0038】請求項6～8の感熱記録材料は、前記構成としたことから、裏面耐可塑剤性に優れたものとなる。